



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08G 63/672, C11D 3/37, 3/00</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 95/32232</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. November 1995 (30.11.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/01786		(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 11. Mai 1995 (11.05.95)			
(30) Prioritätsdaten: P 44 17 686.4 20. Mai 1994 (20.05.94) DE 195 02 181.9 25. Januar 1995 (25.01.95) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): BIRNBRICH, Paul [DE/DE]; Untenitter 3, D-42719 Solingen (DE). MEINE, Georg [DE/DE]; Hofstadt 4, D-40822 Mettmann (DE). PASTURA, Amerigo [DE/DE]; Sauerbruchstrasse 3a, D-58453 Witten (DE). SCHAMBIL, Fred [DE/DE]; Niederstrasse 96, D-40789 Monheim (DE).			
(54) Title: SOIL RELEASE POLYESTERS			
(54) Bezeichnung: SCHMUTZABLÖSEVERMÖGENDE POLYESTER			
(57) Abstract			
<p>Soil release polyesters have the general formula (I): X-(O-(CHR-)<sub>a</sub>)<sub>b</sub>[O-OC-Ph-CO-(CHR-)<sub>o</sub>)<sub>p</sub>]<sub>y</sub>O-Y, in which a equals 2 to 8, b equals 1 to 300, o equals 2 to 8, p equals 1 to 300, y equals 1 to 500, Ph stands for an o-, m- or p-phenylene residue that may bear 1 to 4 substituents selected among alkyl residues with 1 to 22 C atoms, sulfonic acid groups, carboxyl groups and their mixtures, R stands for hydrogen, an alkyl residue with 1 to 22 C atoms or their mixtures, X and Y represent independently from each other hydrogen, alkyl- and arylmonocarboxylic acid residues with 5 to 32 C atoms, hydroxymonocarboxylic acid residues with 2 to 22 C atoms and an oligomerisation degree from 1 to 100 or dicarboxylic acid semi-ester residues whose second carboxylic acid group is esterified with an alcohol A-(OCHZCH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-OH, in which A stands for an alkyl or alkenyl residue with 1 to 2 C atoms and d equals 1 to 40, provided that X and Y be not both hydrogen; when R stands for hydrogen or an alkyl residue with 1 C atom, a and/or o equals 2 and b and/or p equals 1. Incorporated to washing and cleaning agents, these polyesters effectively remove greasy soils.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Schmutzablösevermögende Polyester der allgemeinen Formel (I): X-(O-(CHR-)<sub>a</sub>)<sub>b</sub>[O-OC-Ph-CO-(O-(CHR-)<sub>o</sub>)<sub>p</sub>]<sub>y</sub>O-Y, in der a eine Zahl von 2 bis 8, b eine Zahl von 1 bis 300, o eine Zahl von 2 bis 8, p eine Zahl von 1 bis 300 und y eine Zahl von 1 bis 500 bedeutet, Ph ein o-, m- oder p-Phenylrest ist, der 1 bis 4 Substituenten, ausgewählt aus Alkylresten mit 1 bis 22 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen und deren Mischungen, tragen kann, R ausgewählt wird aus Wasserstoff, einem Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen und deren Mischungen, und X und Y unabhängig voneinander aus Wasserstoff, Alkyl- und Arylmonocarbonsäureresten mit 5 bis 32 C-Atomen, Hydroxymonocarbonsäureresten mit 2 bis 22 C-Atomen und einem Oligomerisierungsgrad von 1 bis 100 sowie Dicarbonsäurehalbesterresten, deren zweite Carbonsäuregruppe mit einem Alkohol A-(OCHZCH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-OH verestert ist, bei dem A einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 2 C-Atomen, Z Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 2 C-Atomen und d eine Zahl von 1 bis 40 bedeutet, mit der Maßgabe, daß X und Y nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, wenn R Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 C-Atom, a und/oder o 2 und b und/oder p 1 ist, ausgewählt werden, sind, in Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet, bei fettigen Anschmutzungen gut wirksam.</p>			

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereiniges Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

## "Schmutzablösevermögende Polyester"

Die Erfindung betrifft neue schmutzablösevermögende Polymere, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie Wasch- und Reinigungsmittel, die derartige schmutzablösevermögende Polymere enthalten.

Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschhilfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Farübertragungsinhibitoren umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche der Wäschefaser schmutzabstoßende Eigenschaften verleihen und die, falls während des Waschvorgangs anwesend, das Schmutzablösevermögen der übrigen Waschmittelbestandteile unterstützen. Gleichermaßen gilt sinngemäß auch für Reinigungsmittel für harte Oberflächen. Derartige schmutzablösevermögende Substanzen werden oft als "Soil-Release"-Wirkstoffe oder wegen ihres Vermögens, die behandelte Oberfläche, zum Beispiel der Faser, schmutzabstoßend auszurüsten, als "Soil-Repellents" bezeichnet. Wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit zu Polyesterfasern besonders wirksame schmutzablösevermögende Wirkstoffe, die aber auch bei Geweben aus anderem Material die erwünschte Wirkung zeigen können, sind Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten. Schmutzablösevermögende Copolyester der genannten Art wie auch ihr Einsatz in Waschmitteln sind seit langer Zeit bekannt.

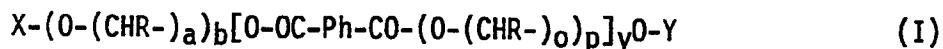
So beschreibt zum Beispiel die deutsche Offenlegungsschrift DT 16 17 141 ein Waschverfahren unter Einsatz von Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenglykol-Copolymeren. Die deutsche Offenlegungsschrift DT 22 00 911 betrifft Waschmittel, die Niotensid und ein Mischpolymer aus Polyoxyethylenglykol und Polyethylenterephthalat enthalten. In der deutschen Offenlegungsschrift DT 22 53 063 sind saure Textilausrüstungsmittel genannt, die ein Copolymer aus einer dibasigen Carbonsäure und einem Alkylen- oder Cycloalkylenpolyglykol sowie gegebenenfalls einem Alkylen- oder Cycloalkylenglykol enthalten. Polymere aus Ethylenterephthalat und

Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylen-terephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, und deren Einsatz in Waschmitteln ist in der deutschen Patentschrift DE 28 57 292 beschrieben. Polymere mit Molgewicht 15 000 bis 50 000 aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 1000 bis 10 000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 2:1 bis 6:1 beträgt, können gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DE 33 24 258 in Waschmitteln eingesetzt werden. Das europäische Patent EP 066 944 betrifft Textilbehandlungsmittel, die einen Copolyester aus Ethylenglykol, Polyethylenglykol, aromatischer Dicarbonsäure und sulfonierter aromatischer Dicarbonsäure in bestimmten Molverhältnissen enthalten. Aus dem europäischen Patent EP 185 427 sind Methyl- oder Ethylgruppen-endverschlossene Polyester mit Ethylen-und/oder Propylen-terephthalat- und Polyethylenoxid-terephthalat-Einheiten und Waschmittel, die derartiges Soil-release-Polymer enthalten, bekannt. Das europäische Patent EP 241 984 betrifft einen Polyester, der neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten auch substituierte Ethyleneinheiten sowie Glycerineinheiten enthält. Aus dem europäischen Patent EP 241 985 sind Polyester bekannt, die neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen- und/oder 3-Methoxy-1,2-propylengruppen sowie Glycerineinheiten enthalten und mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen endgruppenverschlossen sind. Die europäische Patentschrift EP 253 567 betrifft Soil-release-Polymer mit einer Molmasse von 900 bis 9000 aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 300 bis 3000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 0,6 bis 0,95 beträgt. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 272 033 sind zumindest anteilig durch C<sub>1</sub>-4-Alkyl- oder Acylreste endgruppenverschlossene Polyester mit Poly-propylenterephthalat- und Polyoxyethylen-terephthalat-Einheiten bekannt. Das europäische Patent EP 274 907 beschreibt sulfoethyl-endgruppenverschlossene terephthalathaltige Soil-release-Polyester. In der europäischen Patentanmeldung EP 357 280 werden durch Sulfonierung ungesättigter Endgruppen Soil-Release-Polyester mit Terephthalat-, Alkylenglykol- und Poly-C<sub>2</sub>-4-Glykol-Einheiten hergestellt.

Vor diesem Hintergrund des umfangreichen Standes der Technik hatte sich die Anmelderin die Aufgabe gestellt, neue, bei fettigen Anschmutzungen besser wirksame schmutzablösevermögende Polymere zu entwickeln.

Diese Aufgabe wurde im wesentlichen gelöst durch die Optimierung der Monomerzusammensetzung der Polyalkylenglykolphthalate und gegebenenfalls eine Endgruppenmodifizierung von Polyalkylenglykolphthalaten durch Veresterung der terminalen Hydroxylgruppen mit bestimmten Carbonsäuren.

Gegenstand der Erfindung ist ein schmutzablösevermögender Polyester der allgemeinen Formel



in der a eine Zahl von 2 bis 8,  
b eine Zahl von 1 bis 300,  
o eine Zahl von 2 bis 8,  
p eine Zahl von 1 bis 300 und  
y eine Zahl von 1 bis 500 bedeutet,  
Ph ein o-, m- oder p-Phenylrest ist, der 1 bis 4 Substituenten, ausgewählt aus Alkylresten mit 1 bis 22 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen und deren Mischungen, tragen kann,  
R ausgewählt wird aus Wasserstoff, einem Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen und deren Mischungen, und  
X und  
Y unabhängig voneinander aus Wasserstoff, Alkyl- und Arylmonocarbonsäureresten mit 5 bis 32 C-Atomen, Hydroxymonocarbonsäureresten mit 2 bis 22 C-Atomen und einem Oligomerisierungsgrad von 1 bis 100 sowie Dicarbonsäurehalbesterresten, deren zweite Carbonsäuregruppe mit einem Alkohol A-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-OH verestert ist, bei dem A einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, Z Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 2 C-Atomen und d eine Zahl von 1 bis 40 bedeutet, mit der Maßgabe, daß X und Y nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, wenn R Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 C-Atom, a und/oder o 2 und b und/oder p 1 ist, ausgewählt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung derartiger schmutzablösevermögender Polyester in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere zur Erhöhung ihrer Reinigungsleistung gegenüber fettigen Anschmutzungen.

Die endgruppenverschlossenen Vertreter der Verbindungen gemäß Formel (I) sind formal aus drei Monomerteilen aufgebaut. Das erste Monomer ist eine Dicarbonsäure HOOC-Ph-COOH, das zweite Monomer ist ein Diol HO-(CHR-)<sub>a</sub>OH beziehungsweise HO-(CHR-)<sub>0</sub>OH, das auch als polymeres Diol H-(O-(CHR-)<sub>a</sub>)<sub>b</sub>OH beziehungsweise H-(O-(CHR-)<sub>0</sub>)<sub>p</sub>OH vorliegen kann, und das dritte Monomer (X beziehungsweise Y) ist eine Monocarbonsäure, die Hydroxylgruppen und/oder veresterte weitere Carboxylgruppen tragen kann. Unter bestimmten Umständen, nämlich wenn das zweite Monomer weder Ethylen glykol noch 1,2-Propylenglykol noch 1,2-Butylenglykol umfaßt, können die Endgruppen X und Y auch Wasserstoff sein. Bei den Polymeren gemäß der letztgenannten Variante handelt es sich somit nicht um endgruppenverschlossene Substanzen.

Soweit bei den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) von Alkyl-, Alkenyl- oder Arylgruppen die Rede ist, umfassen diese auch ihre inert substituierten, insbesondere halogenierten, Derivate.

Vorzugsweise liegen in den Polyestern der Formel (I) sowohl Monomerdiol-einheiten -O-(CHR-)<sub>a</sub>O- beziehungsweise -O-(CHR-)<sub>0</sub>O- als auch Polymerdiol-einheiten -(O-(CHR-)<sub>a</sub>)<sub>b</sub>O- beziehungsweise -(O-(CHR-)<sub>0</sub>)<sub>p</sub>O- vor. Das molare Verhältnis von Monomerdioleinheiten zu Polymerdioleinheiten beträgt vorzugsweise 100 : 1 bis 1 : 100, insbesondere 10 : 1 bis 1 : 10. In den Polymerdioleinheiten liegt der Polymerisationsgrad b beziehungsweise p vorzugsweise im Bereich von 4 bis 200, insbesondere von 12 bis 140. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Polyester gemäß Formel (I) liegen Oligomerdioleinheiten -(O-(CHR-)<sub>a</sub>)<sub>b</sub>O- beziehungsweise -(O-(CHR-)<sub>0</sub>)<sub>p</sub>O- mit b beziehungsweise p von 2 bis 3 neben Polymerdiol-einheiten -(O-(CHR-)<sub>a</sub>)<sub>b</sub>O- beziehungsweise -(O-(CHR-)<sub>0</sub>)<sub>p</sub>O- mit b beziehungsweise p von 4 bis 200, insbesondere 12 bis 140 vor. In diesen beträgt das molare Verhältnis von Oligomerdioleinheiten zu Polymerdioleinheiten vorzugsweise 100 : 1 bis 1 : 100, insbesondere 10 : 1 bis 1 : 10. Bevorzugtes Oligomerdiol ist Diethylen glykol.

Das Molekulargewicht beziehungsweise das mittlere Molekulargewicht oder das Maximum der Molekulargewichtsverteilung der erfindungsgemäßen Polyester gemäß Formel (I) liegt vorzugsweise im Bereich von 250 bis 100 000, insbesondere von 50 bis 50 000 und besonders bevorzugt von 1 000 bis 15 000.

In Formel (I) wird die dem Rest Ph zugrundeliegende Säure vorzugsweise aus Terephtalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Mellithsäure, Trimellithsäure, den Isomeren der Sulfophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und Sulfoterephtalsäure sowie deren Gemischen ausgewählt. Sofern deren Carbonsäuregruppen nicht Teil der Esterbindungen im Polymer sind, liegen sie vorzugsweise in Salzform, insbesondere als Alkali- oder Ammoniumsalz vor. Unter diesen sind die Natrium- und Kaliumsalze besonders bevorzugt. Gewünschtenfalls können statt des Monomers HOOC-Ph-COOH geringe Anteile, insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% bezogen auf den Anteil an Ph mit der oben gegebenen Bedeutung, anderer Säuren, die mindestens zwei Carboxylgruppen aufweisen, im Polymer der Formel (I) enthalten sein. Zu diesen gehören beispielsweise Alkylen- und Alkenyldicarbonsäuren wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure.

Zu den bevorzugten Diolen HO-(CHR-)<sub>a</sub>OH beziehungsweise HO-(CHR-)<sub>0</sub>OH gehören solche, in denen R Wasserstoff und a beziehungsweise 0 unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 8, insbesondere von 2 bis 6 ist, und solche, in denen a beziehungsweise 0 den Wert 2 aufweist und in denen R unter Wasserstoff und den Alkylresten mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 3 C-Atomen ausgewählt wird. Unter den letztgenannten Diolen sind solche der Formel HO-CH<sub>2</sub>-CHR-OH, in der R die obengenannte Bedeutung besitzt, bevorzugt. Beispiele für Diolkomponenten sind Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Decandiol, 1,2-Dodecandiol und Neopentylglykol.

Den über Estergruppen gebundenen Endgruppen X und Y können Alkyl-, Alkenyl- und Arylmonocarbonsäuren mit 5 bis 32 C-Atomen, insbesondere 5 bis 18 C-Atomen, zugrundeliegen. Zu diesen gehören Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure,

Undecensäure, Laurinsäure, Lauroleinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Myristoleinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Petroselinsäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolaidinsäure, Linolensäure, Eläosterafinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure, Erucasäure, Brassidinsäure, Clupanodonsäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, Benzoësäure, die 1 bis 5 Substituenten mit insgesamt bis zu 25 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen tragen kann, beispielsweise tert.-Butylbenzoësäure.

Den Endgruppen X und Y können auch Hydroxymonocarbonsäuren mit 2 bis 22, insbesondere 5 bis 22 C-Atomen zugrundeliegen, zu denen beispielsweise Milchsäure, Hydroxyvaleriansäure, Hydroxycapronsäure, Ricinolsäure, deren Hydrierungsprodukt Hydroxystearinsäure sowie o-, m- und p-Hydroxybenzoësäure gehören. Die Hydroxymonocarbonsäuren können ihrerseits über ihre Hydroxylgruppe mit den obengenannten Alkyl-, Alkenyl- und Arylmonocarbonsäuren und/oder gegebenenfalls mit weiteren Hydroxymonocarbonsäuren verbunden sein. Im letztgenannten Fall liegen die Hydroxymonocarbonsäuren mehrfach in einer Endgruppe X beziehungsweise Y vor. Vorzugsweise liegt dabei die Anzahl der Hydroxymonocarbonsäureeinheiten pro Endgruppe, der Oligomerisierungsgrad, im Bereich von 1 bis 50, insbesondere von 1 bis 10.

Den Endgruppen X und Y können auch Dicarbonsäurehalbester zugrundeliegen, deren eine Carbonsäuregruppe mit einem Alkohol A-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-OH verestert ist. Zu derartigen Dicarbonsäuren gehören Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sorbinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Brassylsäure, Thapisäure, Phellogensäure, Phthalsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure. Die Alkoholkomponente des Dicarbonsäurehalbesters ist ein alkoxylierter Alkohol A-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-OH, bei dem A einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen, Z Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 2 C-Atomen, insbesondere Wasserstoff bedeutet, und der Alkoxylierungsgrad d, der als analytisch zu ermittelnde Zahl auch gebrochene Werte annehmen kann, im Bereich von 1 bis 40, insbesondere 10 bis 35 liegt.

Die endgruppenmodifizierten Polymere unter den erfindungsgemäßen schmutzablösevermögenden Polyestern können in einfacher Weise durch Umsetzung hydroxylgruppenterminierter Polyester, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Sokalan(R) HC 9798 der BASF oder Velvetol(R) 251C der Firma Rhône-Poulenc im Handel vertrieben werden, mit Carbonsäuren beziehungsweise reaktiven Carbonsäurederivaten, wie Säurechloriden, Anhydriden, niederen Estern oder Lactonen, hergestellt werden. Falls eine Carbonsäure beziehungsweise deren reaktives Derivat zur Endgruppenmodifizierung eingesetzt wird, die eine Hydroxylgruppe trägt, kann die Carbonsäure mit dem Reaktionsprodukt weiterreagieren, wenn sie im Überschuß vorhanden ist. Unter dem Oligomerisierungsgrad wird die Zahl dieser Reaktionen, das heißt die Anzahl der Kondensationen der Hydroxycarbonsäure pro Endgruppe X oder Y, verstanden. Falls eine Dicarbonsäure beziehungsweise ein reaktives Dicarbonsäurederivat zur Endgruppenmodifizierung verwendet werden soll, ist darauf zu achten, daß sie beziehungsweise dieses im Überschuß eingesetzt wird, so daß sich nur der Halbester der Dicarbonsäure bildet. Dieser wird anschließend mit einem alkoxylierten Alkohol umgesetzt, so daß die nach Umsetzung mit dem hydroxylgruppenterminierten Soil-Release-Polyester noch freien Säuregruppen der ursprünglichen Dicarbonsäure mit dem alkoxylierten Alkohol verestert werden. Auch die umgekehrte Führung der Reaktionsschritte, das heißt die Bildung von Halbestern alkoxylierter Alkohole und deren anschließende Umsetzung mit hydroxylgruppenterminierten Polyestern, ist möglich.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Soil-release-Polyester in der Weise hergestellt, daß man eine Dicarbonsäure HOOC-Ph-COOH, in der Ph die oben angegebene Bedeutung besitzt und die insbesondere Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure oder ein Gemisch aus diesen ist, mit einem monomeren Diol HO-(CHR-)<sub>a</sub>OH, in dem R und a die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und das insbesondere Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol oder ein Gemisch aus diesen ist, oder einem oligomeren Diol H-(O-(CHR-)<sub>a</sub>)<sub>b</sub>OH, in dem b 2 oder 3 ist und R und a die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, unter Veresterungsbedingungen, beispielsweise unter Särekatalyse, miteinander umsetzt, wobei statt der Dicarbonsäure auch ein obengenanntes reaktives Dicarbonsäurederivat zum Einsatz kommen kann. Das molare Verhältnis von Dicarbonsäure beziehungsweise Dicarbonsäurederivat

zu monomerem Diol beziehungsweise oligomerem Diol beträgt vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 10, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 4. Anschließend wird unter Umesterungsbedingungen, das heißt unter teilweisem Entfernen des monomeren Diols HO-(CHR-)<sub>a</sub>OH beziehungsweise des oligomeren Diols H-(O-(CHR-)<sub>a</sub>)<sub>b</sub>OH, beispielsweise durch gegebenenfalls unter Vakuum vorzunehmendes Abdestillieren, mit einem polymeren Diol H-(O-(CHR-)<sub>0</sub>)<sub>p</sub>OH, in dem R, o und p die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, gewünschtenfalls ebenfalls unter Säurekatalyse umgesetzt, so daß sich Mischester bilden. Bevorzugte polymere Diole sind Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polybutylenglykol und deren Gemische sowie Copolymere aus mindestens zwei der den genannten Homopolymeren zugrundeliegenden monomeren Diole. Die polymeren Diole weisen vorzugsweise Polymerisationsgrade von 4 bis 200, insbesondere von 10 bis 100 auf. Besonders bevorzugt ist ein Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse im Bereich von 1000 bis 6000. Die Umesterung unter Entfernung des monomeren Diols beziehungsweise des oligomeren Diols wird vorzugsweise so weit geführt, bis das molare Verhältnis von monomerem Diol beziehungsweise oligomerem Diol zu polymerem Diol im entstehenden Polyester im Bereich von 50 : 1 bis 1 : 50, insbesondere von 10 : 1 bis 1 : 10 liegt. Abschließend kann, wie oben beschrieben, mit einer den Endgruppen X beziehungsweise Y zugrundeliegenden Monocarbonsäure, Hydroxymonocarbonsäure und/oder einem Dicarbonsäurehalbester unter Veresterungsbedingungen umgesetzt werden.

Wasch- oder Reinigungsmittel, die einen erfindungsgemäßen beziehungsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyester enthalten, können alle üblichen sonstigen Bestandteile derartiger Mittel enthalten, die nicht in unerwünschter Weise mit dem Soil-release Polymer wechselwirken. Vorzugsweise wird der endgruppenmodifizierte Polyester in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% in Wasch- oder Reinigungsmittel eingearbeitet.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß derartige Polyester mit den oben angegebenen Eigenschaften die Wirkung bestimmter anderer Wasch- und Reinigungsmittelinhaltstoffe synergistisch beeinflussen und daß umgekehrt die Wirkung des Soil-release Polymers durch bestimmte andere Waschmittelinhaltstoffe synergistisch verstärkt wird. Diese Effekte treten ins-

besondere bei nichtionischen Tensiden, bei enzymatischen Wirkstoffen, insbesondere Proteasen und Lipasen, bei wasserunlöslichen anorganischen Buildern, bei wasserlöslichen anorganischen und organischen Buildern, insbesondere auf Basis oxidierter Kohlenhydrate, bei Bleichmitteln auf Persauerstoffbasis, insbesondere bei Alkalipercarbonat, und bei synthetischen Aniontensiden vom Sulfat- und Sulfonattyp, allerdings nicht oder nur wenig ausgeprägt bei Alkylbenzolsulfonaten, auf, weshalb der Einsatz der genannter Inhaltsstoffe zusammen mit erfindungsgemäßen Polymeren bevorzugt ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein solches Mittel nichtionisches Tensid, ausgewählt aus Fettalkylpolyglykosiden, Fettalkylpolyalkoxylaten, insbesondere -ethoxylaten und/oder -propoxylaten, Fettsäurepolyhydroxyamiden und/oder Ethoxylierungs-und/oder Propoxylierungsprodukten von Fettalkylaminen, vicinalen Diolen, Fettsäurealkylestern und/oder Fettsäureamiden sowie deren Mischungen, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%.

Eine weitere Ausführungsform derartiger Mittel umfaßt die Anwesenheit von synthetischem Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonattyp, insbesondere Fettalkylsulfat, Fettalkylethersulfat, Sulfofettsäureester und/oder Sulfofettsäuredisalze, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%. Bevorzugt wird das Aniontensid aus den Alkyl- bzw. Alkenylsulfaten und/oder den Alkyl- bzw. Alkenylethersulfaten ausgewählt, in denen die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe 8 bis 22, insbesondere 12 bis 18 C-Atome besitzt.

Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden gehören die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate und/oder Propoxylate von gesättigten oder ein- bis mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigtkettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxylierungsgrad der Alkohole liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigtkettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole,

zur Herstellung verwendbarer Alkoxylate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate, primärer Alkohole mit linearen, insbesondere Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Resten sowie deren Gemische. Außerdem sind entsprechende Alkoxylierungsprodukte von Alkylaminen, vicinalen Diolen und Carbonsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten Alkoholen entsprechen, verwendbar. Darüberhinaus kommen die Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Insertionsprodukte von Fettsäurealkylestern, wie sie gemäß dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 angegebenen Verfahren hergestellt werden können, sowie Fettsäurepolyhydroxyamide, wie sie gemäß den Verfahren der US-amerikanischen Patentschriften US 1 985 424, US 2 016 962 und US 2 703 798 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 92/06984 hergestellt werden können, in Betracht. Zur Einarbeitung in die erfindungsgemäßen Mittel geeignete sogenannte Alkylpolyglykoside sind Verbindungen der allgemeinen Formel  $(G)_n-OR^1$ , in der  $R^1$  einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykoseeinheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten. Derartige Verbindungen und ihre Herstellung werden zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 92 355, EP 301 298, EP 357 969 und EP 362 671 oder der US-amerikanischen Patentschrift US 3 547 828 beschrieben. Bei der Glykosidkomponente  $(G)_n$  handelt es sich um Oligo- oder Polymere aus natürlich vorkommenden Aldose- oder Ketose-Monomeren, zu denen insbesondere Glucose, Mannose, Fruktose, Galaktose, Talose, Gulose, Altrose, Allose, Idose, Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose gehören. Die aus derartigen glykosidisch verknüpften Monomeren bestehenden Oligomere werden außer durch die Art der in ihnen enthaltenen Zucker durch deren Anzahl, den sogenannten Oligomerisierungsgrad, charakterisiert. Der Oligomerisierungsgrad n nimmt als analytisch zu ermittelnde Größe im allgemeinen gebrochene Zahlenwerte an; er liegt bei Werten zwischen 1 und 10, bei den vorzugsweise eingesetzten Glykosiden unter einem Wert von 1,5, insbesondere zwischen 1,2 und 1,4. Bevorzugter Monomer-Baustein ist wegen der guten Verfügbarkeit Glucose. Der Alkyl- oder Alkenylteil  $R^1$  der Glykoside stammt bevorzugt ebenfalls aus leicht zugänglichen Derivaten nachwachsender Rohstoffe, insbesondere aus Fettalkoholen, obwohl auch deren verzweigtkettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Glykoside eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die primären Alkohole

mit linearen Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylglykoside enthalten einen Kokosfettalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen  $R^1$ =Dodecyl und  $R^1$ =Tetradecyl.

Nichtionisches Tensid ist in Mitteln, welche einen erfindungsgemäßen Soil-release Wirkstoff enthalten, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten.

Solche Mittel können stattdessen oder zusätzlich weitere Tenside, vorzugsweise synthetische Aniontenside des Sulfat- oder Sulfonat-Typs, in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Als für den Einsatz in derartigen Mitteln besonders geeignete synthetische Aniontenside sind die Alkyl- und/oder Alkenylsulfate mit 8 bis 22 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation tragen, zu nennen. Bevorzugt sind die Derivate der Fettalkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigtkettiger Analoga, der sogenannten Oxoalkohole. Die Alkyl- und Alkenylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden. Derartige Alkyl- und/oder Alkenylsulfate sind in den Mitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer enthalten, vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 18 Gew.-% enthalten.

Zu den einsetzbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören auch die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, sogenannte Ethersulfate. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 2 bis 30, insbesondere 4 bis 10 Ethylenglykol-Gruppen pro Molekül. Zu den geeigneten Aniontensiden vom Sulfonat-Typ gehören die durch Umsetzung von Fettsäureestern mit Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation erhältlichen  $\alpha$ -Sulfoester, insbesondere die sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen,

vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die durch formale Verseifung aus diesen hervorgehenden Sulfofettsäuren.

Als weitere fakultative tensidische Inhaltsstoffe kommen Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuregemischen, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifen geeignet sind. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% aus gesättigten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäureseifen und zu bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Vorzugsweise ist Seife in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Insbesondere in flüssigen Mitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer enthalten, können jedoch auch höhere Seifemengen von in der Regel bis zu 20 Gew.-% enthalten sein.

In einer weiteren Ausführungsform enthält ein Mittel, welches einen erfindungsgemäß endgruppenmodifizierten Polyester enthält, wasserlöslichen und/ oder wasserunlöslichen Builder, insbesondere ausgewählt aus Alkalialumosilikat, kristallinem Alkalisilikat mit Modul über 1, monomerem Polycarboxylat, polymerem Polycarboxylat und deren Mischungen, insbesondere in Mengen im Bereich von 2,5 Gew.-% bis 60 Gew.-%.

Ein Mittel, welche ein erfindungsgemäßes Polymer enthält, enthält vorzugsweise 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören insbesondere solche aus der Klasse der Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, sowie der polymeren (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättiger Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 und 200000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copo-

lymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 bis 100000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymeren der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth-)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure, vorzugsweise einer C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%,

vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200000, vorzugsweise zwischen 200 und 50000 und insbesondere zwischen 3000 und 10000 auf. Sie können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Polycarbonsäuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalosalze, eingesetzt.

Derartige organische Buildersubstanzen sind vorzugsweise in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, Mitteln eingesetzt, in welchen das erfindungsgemäße Polymer enthalten ist.

Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Alumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith NaA und gegebenenfalls NaX, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das

genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu  $\text{SiO}_2$  unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:2,8. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil(R) im Handel erhältlich. Solche mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  von 1:1,9 bis 1:2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Sie werden im Rahmen der Herstellung bevorzugt als Feststoff und nicht in Form einer Lösung zugegeben. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel  $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ) bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist.  $\delta$ -Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in Mitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer enthalten, eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den

Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder der europäischen Patentanmeldung EP 0 294 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform von Wasch- oder Reinigungsmitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer enthalten, eingesetzt. Deren Gehalt an Alkalisilikaten beträgt vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% und insbesondere 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt der Gehalt an Alkalisilikat vorzugsweise 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, beträgt dann vorzugsweise 4:1 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

Zusätzlich zum genannten anorganischen Builder können weitere wasserlösliche oder wasserunlösliche anorganische Substanzen in den Mitteln, welche ein erfindungsgemäßes Soil-release Polymer enthalten, eingesetzt werden. Geeignet sind in diesem Zusammenhang die Alkalicarbonate, Alkalihydrogen-carbonate und Alkalisulfate sowie deren Gemische. Derartiges zusätzliches anorganisches Material kann in Mengen bis zu 70 Gew.-% vorhanden sein, fehlt jedoch vorzugsweise ganz.

Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzyme, Enzymstabilisatoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, Aminohydroxypolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren und/oder Aminopolyphosphonsäuren, Vergrauungsinhibitoren, beispielsweise Celluloseether, Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylpyridin-N-oxid, Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, Lösungsmittel und optische Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate. Vorzugsweise sind in Mitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer enthalten, bis zu 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% optische Aufheller, insbesondere Verbindungen

aus der Klasse der substituierten 4,4'-Bis-(2,4,6-triamino-s-triazinyl)-stilben-2,2'-disulfonsäuren, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle, insbesondere Aminoalkylenphosphonsäuren und deren Salze, bis zu 3 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% Vergrauungsinhibitoren und bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Schauminhibitoren enthalten, wobei sich die genannten Gewichtsanteile jeweils auf gesamtes Mittel beziehen.

Lösungsmittel, die insbesondere bei flüssigen Mitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer enthalten, eingesetzt werden, sind neben Wasser vorzugsweise solche, die wassermischbar sind. Zu diesen gehören die niederen Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol, iso-Propanol, und die isomeren Butanole, Glycerin, niedere Glykole, beispielsweise Ethylen- und Propylenglykol, und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. In derartigen flüssigen Mitteln liegen die erfindungsgemäßen Polyester in der Regel gelöst oder in suspendierter Form vor.

Gegebenenfalls anwesende Enzyme werden vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Protease, Amylase, Lipase, Cellulase, Hemicellulase, Oxidase, Peroxidase oder Mischungen aus diesen ausgewählt. In erster Linie kommt aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnene Protease in Frage. Sie kann in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen werden, die zum Beispiel in den deutschen Offenlegungsschriften DE 19 40 488, DE 20 44 161, DE 22 01 803 und DE 21 21 397, den US-amerikanischen Patentschriften US 3 632 957 und US 4 264 738, der europäischen Patentanmeldung EP 006 638 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 91/02792 beschrieben sind. Proteasen sind im Handel beispielsweise unter den Namen BLAP(R), Savinase(R), Esperase(R), Maxatase(R), Optimase(R), Alcalase(R), Durazym(R) oder Maxapem(R) erhältlich. Die einsetzbare Lipase kann aus *Humicola lanuginosa*, wie beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 258 068, EP 305 216 und EP 341 947 beschrieben, aus *Bacillus*-Arten, wie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 91/16422 oder der europäischen Patentanmeldung EP 384 717 beschrieben, aus *Pseudomonas*-Arten, wie beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 468 102, EP 385 401, EP 375 102, EP 334 462, EP 331 376, EP 330 641, EP 214 761, EP 218 272

oder EP 204 284 oder der internationalen Patentanmeldung WO 90/10695 beschrieben, aus *Fusarium*-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 130 064 beschrieben, aus *Rhizopus*-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 117 553 beschrieben, oder aus *Aspergillus*-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 167 309 beschrieben, gewonnen werden. Geeignete Lipasen sind beispielsweise unter den Namen Lipolase(R), Lipozym(R), Lipomax(R), Amano(R)-Lipase, Toyo-Jozo(R)-Lipase, Meito(R)-Lipase und Diosynth(R)-Lipase im Handel erhältlich. Geeignete Amylasen sind beispielsweise unter den Namen Maxamyl(R) und Termamyl(R) handelsüblich. Die einsetzbare Cellulase kann ein aus Bakterien oder Pilzen gewinnbares Enzym sein, welches ein pH-Optimum vorzugsweise im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich von 6 bis 9,5 aufweist. Derartige Cellulosen sind beispielsweise aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 31 17 250, DE 32 07 825, DE 32 07 847, DE 33 22 950 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 265 832, EP 269 977, EP 270 974, EP 273 125 sowie EP 339 550 bekannt.

Zu den gegebenenfalls, insbesondere in flüssigen Mitteln vorhandenen üblichen Enzymstabilisatoren gehören Aminoalkohole, beispielsweise Mono-, Di-, Triethanol- und -propanolamin und deren Mischungen, niedere Carbonsäuren, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 376 705 und EP 378 261 bekannt, Borsäure beziehungsweise Alkaliborate, Borsäure-Carbonsäure-Kombinationen, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 451 921 bekannt, Borsäureester, wie beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/11215 oder der europäischen Patentanmeldung EP 511 456 bekannt, Boronsäurederivate, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 583 536 bekannt, Calciumsalze, beispielsweise die aus der europäischen Patentschrift EP 28 865 bekannte Ca-Ameisensäure-Kombination, Magnesiumsalze, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 378 262 bekannt, und/oder schwefelhaltige Reduktionsmittel, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 080 748 oder EP 080 223 bekannt.

Zu den geeigneten Schauminhibitoren gehören langkettige Seifen, insbesondere Behenseife, Fettsäureamide, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse,

Organopolysiloxane und deren Gemische, die darüberhinaus mikrofeine, gegebenenfalls silanierte oder anderweitig hydrophobierte Kieselsäure enthalten können. Zum Einsatz in partikelförmigen Mitteln sind derartige Schaumhibitoren vorzugsweise an granulare, wasserlösliche Trägersubstanzen gebunden, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 34 36 194, den europäischen Patentanmeldungen EP 262 588, EP 301 414, EP 309 931 oder der europäischen Patentschrift EP 150 386 beschrieben.

Ferner kann das ein Mittel, welches ein erfindungsgemäßes Polymer enthält, Vergrauungsinhibitoren enthalten. Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen der Fasern zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel teilhydroisierte Stärke. Na-Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische werden bevorzugt eingesetzt.

Eine weitere Ausführungsform eines derartigen Mittels, welches ein erfindungsgemäßes Soil-release Polymer enthält, enthält Bleichmittel auf Persauerstoffbasis, insbesondere in Mengen im Bereich von 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, sowie gegebenenfalls Bleichaktivator, insbesondere in Mengen im Bereich von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%. Diese in Betracht kommenden Bleichmittel sind die in Waschmitteln in der Regel verwendeten Perverbindungen wie Wasserstoffperoxid, Perborat, das als Tetra- oder Monohydrat vorliegen kann, Percarbonat, Perpyrophosphat und Persilikat, die in der Regel als Alkalosalze, insbesondere als Natriumsalze, vorliegen. Derartige Bleichmittel sind in Waschmitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer enthalten, vorzugsweise in Mengen bis zu 25 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, vorhanden. Die fakultativ vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfaßt die üblicherweise verwendeten N- oder O-

Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbon-säureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-isonoronanoyl-phenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose. Die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Perverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen beziehungsweise granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylethylendiamin mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, wie es beispielsweise nach dem in der europäischen Patentschrift EP 37 026 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, und/oder granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, wie es nach dem in der deutschen Patentschrift DD 255 884 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, besonders bevorzugt ist. In Waschmitteln sind derartige Bleichaktivatoren vorzugsweise in Mengen bis zu 8 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel, in das erfindungsgemäß beziehungsweise erfindungsgemäß hergestelltes Soil-release Polymer eingearbeitet wird, teilchenförmig und enthält 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, 2,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% Bleichmittel, bis zu 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-% Bleichaktivator und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat und/oder -sulfat.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält ein derartiges pulverförmiges Mittel, insbesondere zur Verwendung als Feinwaschmittel, 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, 4 Gew.-% bis 24 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% synthetisches Aniontensid, bis zu 65 Gew.-%,

insbesondere 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat und/oder -sulfat, und weder Bleichmittel noch Bleichaktivator.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform umfaßt ein flüssiges Mittel, enthaltend 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% wasserunlöslichen anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 12 Gew.-% Seife und bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% Wasser und/oder wasserlösliches Lösungsmittel.

### Beispiele

#### Beispiel 1: Herstellung eines hydroxylgruppenterminierten Soil-release-Polyesters des Standes der Technik

In einem beheizbaren Reaktionsgefäß mit Rührer wurden 12,8 kg Terephthalsäure, 19,1 kg Ethylenglykol und 0,1 kg saurer Katalysator (Swedcat(R) 3) unter N<sub>2</sub> auf 200 °C erhitzt und so lange Wasser abgeschieden, bis eine klare Schmelze entstand (Dauer etwa 3 Stunden). Anschließend wurde das so erhaltene Poly-(ethylenterephthalat) ohne Aufarbeitung mit Polyethylenglykol partiell umgeestert. Dazu wurden 85,0 kg Polyethylenglykol (mittleres Molgewicht 3000) und 0,1 kg saurer Katalysator (Swedcat(R) 5) zugesetzt, Vakuum (17 mbar) wurde angelegt und durch Erhitzen auf 220 °C wurde Ethylenglykol kontinuierlich abgeschieden, bis die Viskosität 3440 mPas (bei 100 °C, gemessen mit einem Kegel/Platte-Viskosimeter, Stufe 4, Spindel C) erreicht hatte (Dauer etwa 3,5 Stunden). Das Produkt des Standes der Technik (V1) besaß eine OH-Zahl von 23 und einen Erweichungspunkt im Bereich von 50 °C bis 60 °C.

Beispiele 2 bis 5: EndgruppenmodifizierungBeispiel 2:

Eine Mischung aus 150 g des in Beispiel 1 hergestellten hydroxylgruppen-terminierten Polyesters V1 des Standes der Technik, 11,3 g Laurinsäure und 0,1 g eines sauren Katalysators (Swedcat(R) 3) in 50 ml Xylol wurden unter N<sub>2</sub> am Wasserabscheider erhitzt (Badtemperatur 225 °C). Nach 21 Stunden wurde Vakuum (ca. 16 Torr) angelegt und innerhalb 1 Stunde Flüchtiges abgezogen. Man erhielt ein Lauroyl-endgruppenverschlossenes Produkt P1 mit einer Schmelzviskosität (bei 100 °C, gemessen mit einem Kegel/Platte-Viskosimeter, Stufe 4, Spindel C) von 2800 mPas.

Beispiel 3:

Unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 wurde V1 mit 10 g 4-tert. Butylbenzoësäure umgesetzt. Man erhielt ein tert.-Butylbenzoyl-endgruppenverschlossenes Produkt P2 mit einer Schmelzviskosität (bei 100 °C, gemessen mit einem Kegel/Platte-Viskosimeter, Stufe 4, Spindel C) von 3920 mPas.

Beispiel 4:

Eine Mischung aus 200 g Polyester V1 und 15,5 g ε-Caprolacton (4 Molequivalente, bezogen auf V1) wurden unter N<sub>2</sub> 3 Stunden bei 160 °C gerührt. Man erhielt ein Hydroxycaproyl-endgruppenverschlossenes Produkt P3 (mittlerer Oligomerisierungsgrad der Hydroxycarbonsäureendgruppe: 2) mit einer Schmelzviskosität (bei 100 °C, gemessen mit einem Kegel/Platte-Viskosimeter, Stufe 4, Spindel C) von 1360 mPas und einer OH-Zahl von 23.

Beispiel 5:

Eine Mischung aus 200 g Polyester V1 und 12,13 g Phthalsäureanhydrid wurden unter N<sub>2</sub> 3 Stunden bei 120 °C gerührt. Zum entstandenen Phthalsäurehalbester wurden 169,6 g 30-fach ethoxylierter Talgalkohol (Dehydol(R) TA 30, Hersteller Henkel), 0,3 g eines sauren Katalysators (Swedcat(R) 3) und 50 ml Xylol gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 20 Stunden unter N<sub>2</sub> am

Wasserabscheider erhitzt. Man erhielt ein Alkylpolyalkoxycarbonylbenzoyl-endgruppenverschlossenes Produkt P4 mit einer Schmelzviskosität (bei 100 °C, gemessen mit einem Kegel/Platte-Viskosimeter, Stufe 4, Spindel C) von 480 mPas.

Beispiel 6: Herstellung eines neuen hydroxylgruppenterminierten Soil-release-Polyesters

In einem beheizbaren Reaktionsgefäß mit Rührer wurden 15,5 kg Terephthalsäure, 39,5 kg Diethylenglykol und 0,1 kg des sauren Katalysators (Swedcat(R) 3) unter N<sub>2</sub> auf 220 °C erhitzt und so lange Wasser abgeschieden, bis eine klare Schmelze entstand (Dauer etwa 1,5 Stunden). Anschließend wurde das so erhaltene Poly-(diethylenterephthalat) ohne Aufarbeitung mit Polyethylenglykol partiell umgeestert. Dazu wurden 68,3 kg Polyethylenglykol (mittleres Molgewicht 3000) und 0,1 kg saurer Katalysator (Swedcat(R) 5) zugesetzt, Vakuum (17 mbar) wurde angelegt und durch Erhitzen auf 220 °C wurde Diethylenglykol kontinuierlich abgeschieden, bis die Viskosität 540 mPas (bei 100 °C, gemessen mit einem Kegel/Platte-Viskosimeter, Stufe 8, Spindel C) erreicht hatte (Dauer etwa 2 Stunden). Man erhielt ein Produkt P5, das eine OH-Zahl von 36 besaß.

Beispiel 7

93,4 kg des Polyesters P5 aus Beispiel 6 wurden auf 160 °C erwärmt, 6,5 kg ε-Caprolacton (4 Molequivalente, bezogen auf P5) wurden unter N<sub>2</sub> 3 Stunden bei 160 °C gerührt. Man erhielt ein Hydroxycaproyl-endgruppenverschlossenes Produkt P6 (mittlerer Oligomerisierungsgrad der Hydroxycarbonsäure-endgruppe: 2) mit einer Schmelzviskosität (bei 100 °C, gemessen mit einem Kegel/Platte-Viskosimeter, Stufe 8, Spindel C) von 510 mPas und einer OH-Zahl von 35.

Beispiel 8: Anwendungstests

Pulverförmige Waschmittel, enthaltend 4 Gew.-% Na-C<sub>12</sub>-Alkylbenzolsulfonat, 4 Gew.-% Na-C<sub>16/18</sub>-Alkylsulfat, 6 Gew.-% Niotensid (Gemisch ethoxylierter

Fettalkohole), 1 Gew.-% Seife, 25 Gew.-% Zeolith Na-A, 6 Gew.-% Na-Poly-carboxylat (Sokalan(R) CP 5), 20 Gew.-% Na-Perborat (Tetrahydrat), 6 Gew.-% TAED, 10 Gew.-% Na-Carbonat, 4 Gew.-% Na-Sulfat, 2 Gew.-% Na-Silikat, 1,2 Gew.-% Enzyme (Protease/Lipase/Cellulase) und 1 Gew.-% jeweils eines der Polyester V1, P1, P2 oder P3 sowie auf 100 Gew.-% Wasser, wurden auf ihre Waschleistung gegenüber fettigen Anschmutzungen getestet. Dazu wurden die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten standardisierte Testanschmutzungen auf Polyester Jersey in einer Waschmaschine Miele(R) W913 im 1-Laufenprogramm zusammen mit 3,5 kg sauberer Füllwäsche bei 40 °C gewaschen (Wasserhärte 16 °dH, Waschmitteldosierung 98 g). Die Testgewebe wurden anschließend getrocknet und ihre Sauberkeit wurde durch Remissionsmessung (bei 460 nm) bestimmt. Die Remissionswerte sind ebenfalls in der nachfolgenden Tabelle angegeben. Man erkennt, daß die erfindungsgemäßen Polymere deutlich bessere Soil-release-Eigenschaften besitzen als das Polymer V1 des Standes der Technik. Die Wirksamkeiten der erfindungsgemäßen Polymere P4, P5 und P6 standen denen der angegebenen Polyester P1, P2 und P3 nicht nach.

Tabelle 1: Remissionswerte [%]

Anschmutzung	Waschmittel mit			
	V1	P1	P2	P3
A	41,9	43,9	55,4	57,0
B	47,5	n.b.	51,1	50,9
C	47,2	52,2	60,2	57,0
D	64,2	65,4	67,3	66,0

Anschmutzungen: A Lippenstift

B schwarze Schuhcreme

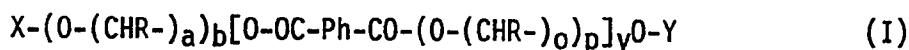
C Creme Rouge

D Hautcreme, blau eingefärbt

n.b.: nicht bestimmt

## Patentansprüche

## 1. Schmutzablösevermögender Polyester der allgemeinen Formel



in der a eine Zahl von 2 bis 8,  
 b eine Zahl von 1 bis 300,  
 o eine Zahl von 2 bis 8,  
 p eine Zahl von 1 bis 300 und  
 y eine Zahl von 1 bis 500 bedeutet,  
 Ph ein o-, m- oder p-Phenylenrest ist, der 1 bis 4 Substituenten, ausgewählt aus Alkylresten mit 1 bis 22 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen und deren Mischungen, tragen kann,  
 R ausgewählt wird aus Wasserstoff, einem Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen und deren Mischungen, und  
 X und  
 Y unabhängig voneinander aus Wasserstoff, Alkyl- und Arylmonocarbonsäureresten mit 5 bis 32 C-Atomen, Hydroxymonocarbonsäureresten mit 2 bis 22 C-Atomen und einem Oligomerisierungsgrad von 1 bis 100 sowie Dicarbonsäurehalbesterresten, deren zweite Carbonsäuregruppe mit einem Alkohol A-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-OH verestert ist, bei dem A einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, Z Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 2 C-Atomen und d eine Zahl von 1 bis 40 bedeutet, mit der Maßgabe, daß X und Y nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, wenn R Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 C-Atom, a und/oder o 2 und b und/oder p 1 ist, ausgewählt werden.

2. Polyester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl Monomerdioleinheiten  $-O-(CHR-)_aO-$  beziehungsweise  $-O-(CHR-)_oO-$  als auch Polymerdioleinheiten  $-(O-(CHR-)_a)_bO-$  beziehungsweise  $-(O-(CHR-)_o)_pO-$ , in denen der Polymerisationsgrad b beziehungsweise p

im Bereich von 4 bis 200, insbesondere von 12 bis 140 liegt, vorliegen.

3. Polyester nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis von Monomerdieleinheiten zu Polymerdieleinheiten 100 : 1 bis 1 : 100, insbesondere 10 : 1 bis 1 : 10 beträgt.
4. Polyester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl Oligomerdieleinheiten  $-(O-(CHR-)_a)_bO-$  beziehungsweise  $-(O-(CHR-)_0)_pO-$  mit b beziehungsweise p von 2 bis 3 als auch Polymerdieleinheiten  $-(O-(CHR-)_a)_bO-$  beziehungsweise  $-(O-(CHR-)_0)_pO-$ , in denen der Polymerisationsgrad b beziehungsweise p im Bereich von 4 bis 200, insbesondere von 12 bis 140 liegt, vorliegen.
5. Polyester nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis von Oligomerdieleinheiten zu Polymerdieleinheiten 100 : 1 bis 1 : 100, insbesondere 10 : 1 bis 1 : 10 beträgt.
6. Polyester nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sein Molekulargewicht im Bereich von 250 bis 100 000, insbesondere von 500 bis 50 000 und besonders bevorzugt von 1 000 bis 15 000 liegt.
7. Polyester nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die dem Rest Ph zugrundeliegende Säure aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Mellithsäure, Trimellithsäure, den Isomeren der Sulfophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und Sulfoterephthalsäure und deren Gemischen ausgewählt wird.
8. Polyester nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Diolkomponenten  $HO-(CHR-)_aOH$  beziehungsweise  $HO-(CHR-)_0OH$  aus solchen, in denen R Wasserstoff und a beziehungsweise 0 unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 8, insbesondere von 2 bis 6 ist, ausgewählt werden.
9. Polyester nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Diolkomponenten  $HO-(CHR-)_aOH$  beziehungsweise  $HO-(CHR-)_0OH$  aus

solchen, in denen a beziehungsweise o den Wert 2 aufweist und in denen R unter Wasserstoff und den Alkylresten mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 3 C-Atomen ausgewählt werden.

10. Polyester nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Diolkomponente der Formel  $\text{HO-CH}_2\text{-CHR-OH}$  entspricht.
11. Polyester nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß den Endgruppen X und Y Alkyl-, Alkenyl- und/oder Arylmonocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen, insbesondere Benzoësäure, die 1 bis 5 Substituenten mit insgesamt bis zu 25 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen tragen kann, zugrundeliegen.
12. Polyester nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß den Endgruppen X und Y Hydroxymonocarbonsäuren zugrundeliegen und der Oligomerisierungsgrad im Bereich von 1 bis 50, insbesondere von 1 bis 10 liegt.
13. Polyester nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß den Endgruppen X und Y Dicarbonsäurehalbester zugrundeliegen, deren eine Carbonsäuregruppe mit einem Alkohol  $\text{A-(OCH}_2\text{CH}_2)_d\text{-OH}$  verestert ist, bei dem A einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 18 C-Atomen, Z Wasserstoff bedeutet, und der Alkoxylierungsgrad d im Bereich von 1 bis 40, insbesondere 10 bis 35 liegt.
14. Verfahren zur Herstellung von Polyestern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dicarbonsäure  $\text{HOOC-Ph-COOH}$  oder deren reaktives Derivat mit einem monomeren Diol  $\text{HO-(CHR-)}_a\text{OH}$  unter Veresterungsbedingungen miteinander umsetzt, anschließend unter Umesterungsbedingungen mit einem polymeren Diol  $\text{H-(O-(CHR-)}_o\text{)}_p\text{OH}$  umsetzt und mit einer den Endgruppen X beziehungsweise Y zugrundeliegenden Monocarbonsäure, Hydroxymonocarbonsäure und/oder einem Dicarbonsäurehalbester unter Veresterungsbedingungen umsetzt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis von Dicarbonsäure beziehungsweise Dicarbonsäurederivat zu monomerem Diol 1 : 1 bis 1 : 10, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 4 beträgt.
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umesterung unter Entfernung des monomeren Diols so weit führt, bis das molare Verhältnis von monomerem Diol zu polymerem Diol im entstehenden Polyester im Bereich von 50 : 1 bis 1 : 50, insbesondere von 10 : 1 bis 1 : 10 liegt.
17. Verfahren zur Herstellung von Polyestern gemäß einem der Ansprüche 4 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dicarbonsäure HOOC-Ph-COOH oder deren reaktives Derivat mit einem oligomeren Diol H-(O-(CHR-)<sub>a</sub>)<sub>b</sub>OH mit b von 2 bis 3 unter Veresterungsbedingungen miteinander umsetzt, anschließend unter Umesterungsbedingungen mit einem polymeren Diol H-(O-(CHR-)<sub>0</sub>)<sub>p</sub>OH mit p von 4 bis 200, insbesondere von 12 bis 140, umsetzt und gegebenenfalls mit einer den Endgruppen X beziehungsweise Y zugrundeliegenden Monocarbonsäure, Hydroxymonocarbonsäure und/oder einem Dicarbonsäurehalbester unter Veresterungsbedingungen umsetzt.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umesterung unter Entfernung des oligomeren Diols so weit führt, bis das molare Verhältnis von oligomerem Diol zu polymerem Diol im entstehenden Polyester im Bereich von 50 : 1 bis 1 : 50, insbesondere von 10 : 1 bis 1 : 10 liegt.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Diol einen Polymerisationsgrad von 4 bis 200, insbesondere von 10 bis 100 aufweist.
20. Verwendung eines Polyesters gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 oder erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 bis 19 zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln.

21. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend einen Polyester gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 oder erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 bis 19 in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-%.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Intern. Appl. No

PCT/EP 95/01786

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 C08G63/672 C11D3/37 C11D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 6 C08G C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 272 033 (THE PROCTER AND GAMBLE CO.) 22 June 1988 cited in the application see claims 1,5,6 ---	1-21
A	EP,A,0 241 985 (THE PROCTER AND GAMBLE CO.) 21 October 1987 cited in the application see claim 1 ---	1-21
A	NL,A,7 805 926 (UNITECH CHEMICAL INC.) 4 December 1978 see figure 1 ---	1
A	GB,A,682 866 (I.C.I.) 19 November 1952 see example 1 -----	1,14

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*'E' earlier document but published on or after the international filing date
- \*'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*'&' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search  22 August 1995	Date of mailing of the international search report  08.09.95
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer  O'Sullivan, T

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inten. /nal Application No

PCT/EP 95/01786

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0272033	22-06-88	AU-A-	8253987	16-06-88
		CA-A-	1297625	17-03-92
		JP-A-	63253053	20-10-88
EP-A-0241985	21-10-87	US-A-	4711730	08-12-87
		AU-B-	600870	23-08-90
		AU-A-	7150687	22-10-87
		CA-A-	1324152	09-11-93
		FI-B-	91972	31-05-94
		IE-B-	59865	20-04-94
		JP-A-	63000312	05-01-88
NL-A-7805926	04-12-78	US-A-	4129607	12-12-78
		BE-A-	867239	18-09-78
		CA-A-	1083289	05-08-80
		DE-A-	2823297	14-12-78
		FR-A,B	2393043	29-12-78
		GB-A-	1588689	29-04-81
		JP-A-	53149233	26-12-78
		SE-A-	7806253	01-12-78
GB-A-682866		NONE		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 95/01786

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08G63/672 C11D3/37 C11D3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C08G C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 272 033 (THE PROCTER AND GAMBLE CO.) 22. Juni 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,5,6 ---	1-21
A	EP,A,0 241 985 (THE PROCTER AND GAMBLE CO.) 21. Oktober 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 ---	1-21
A	NL,A,7 805 926 (UNITECH CHEMICAL INC.) 4. Dezember 1978 siehe Abbildung 1 ---	1
A	GB,A,682 866 (I.C.I.) 19. November 1952 siehe Beispiel 1 -----	1,14

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- <sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  
 "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  
 "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1 Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  
22. August 1995

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08.09.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, T

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/01786

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0272033	22-06-88	AU-A-	8253987	16-06-88
		CA-A-	1297625	17-03-92
		JP-A-	63253053	20-10-88
EP-A-0241985	21-10-87	US-A-	4711730	08-12-87
		AU-B-	600870	23-08-90
		AU-A-	7150687	22-10-87
		CA-A-	1324152	09-11-93
		FI-B-	91972	31-05-94
		IE-B-	59865	20-04-94
		JP-A-	63000312	05-01-88
NL-A-7805926	04-12-78	US-A-	4129607	12-12-78
		BE-A-	867239	18-09-78
		CA-A-	1083289	05-08-80
		DE-A-	2823297	14-12-78
		FR-A, B	2393043	29-12-78
		GB-A-	1588689	29-04-81
		JP-A-	53149233	26-12-78
		SE-A-	7806253	01-12-78
GB-A-682866		KEINE		